Journal of Agricultural Machinery

Homepage: https://jame.um.ac.ir

Research Article
Vol. 13, No. 4, 2023, p. 521-533

Experimental Study and Mathematical Modeling of Hydrogen Sulfide Removal from Biogas

M. Zarei[1], M. R. Bayati[2*], M. A. Ebrahimi-Nik[2], B. Hejazi[3], A. Rohani[4]

1- PhD Student of Agricultural Mechanization, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
2- Assistant Professor, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
3- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
4- Associate Professor, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
(*- Corresponding Author Email: bayati@um.ac.ir)

Received: 05 January 2023 Revised: 31 January 2023 Accepted: 07 February 2023 Available Online: 07 February 2023	**How to cite this article:** Zarei, M., Bayati, M. R., Ebrahimi-Nik, M. A., Hejazi, B., & Rohani, A. (2023). Experimental Study and Mathematical Modeling of Hydrogen Sulfide Removal from Biogas. *Journal of Agricultural Machinery, 13*(4), 521-533. (in Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/jam.2023.80432.1142

Introduction

Anaerobic bacteria break down organic materials like animal manure, household trash, plant wastes, and sewage sludge during the anaerobic digestion process of biological materials and produce biogas. One of the main issues in using biogas is hydrogen sulfide (H_2S), which can corrode pipelines and engines in concentrations between 50 and 10,000 ppm. One method for removing H_2S from biogas with minimal investment and operation costs is biofiltration. Whether organic or inorganic, the biofilter's bed filling materials must adhere to certain standards including high contact surface area, high permeability, and high absorption. In this study, biochar and compost were used as bed particles in the biofilter to study the removal of H_2S from the biogas flow in the lab. Afterward, kinetic modeling was used to describe the removal process numerically.

Material and Methods

To remove H_2S from the biogas, a lab-sized biofilter was constructed. Biochar and compost were employed separately as the material for the biofilter bed. Because of its high absorption capacity and porosity, biochar is a good choice for substrate and packed beds in biofilters. The biochar pieces used were broken into 10 mm long cylindrical pieces with a diameter of 5 mm. Compost was used as substrate particles because it contains nutrients for microorganisms. Compost granules with an average length of 7.5 mm and 3 mm in diameter were used in this study. For the biofilter reactor, each of these substrates was put inside a cylinder with a diameter of 6 cm and a height of 60 cm. The biofilter's bottom is where the biogas enters, and its top is where it exits. During the experiment, biogas flowed at a rate of 72 liters per hour. Mathematical modeling was used to conduct kinetic studies of the process to better comprehend and generalize the results. This method involves feeding the biofilter column with biogas that contains H_2S while the biofilm is present on the surface of the biofilter bed particles. The bacteria in the biofilm change the gaseous H_2S into the harmless substance sulfur and store it in their cells. The assumptions that form the foundation of the mathematical models are: the H_2S concentration is uniform throughout the gas flow, the gas flow is constant, and the column's temperature is constant at a specific height.

https://doi.org/10.22067/jam.2023.80432.1142

Results and Discussion

In the beginning, biochar was used as a substrate in the biofilter to test its effectiveness, and the results obtained for removing H_2S from the biogas were acceptable. H_2S concentration in biogas was significantly reduced using biochar beds. It dropped from 300 ppm and 200 ppm to 50 ppm where the greatest H_2S concentration reduction was achieved. The level of Methane in the biogas was not significantly impacted by the biofilter. This is regarded as a significant outcome when taking into account the goal which is producing biogas with a high concentration of methane. The H_2S elimination effectiveness was 94% with the biochar bed and biogas input with 185 ppm H_2S concentration. The removal efficiency reached 76% with the compost bed and input concentration of 70 ppm. Using mathematical models, the simulation was carried out by modifying the model's parameters until the predicted results closely matched the experimental data. It may be concluded that the suggested mathematical model is sufficient for the quantitative description of H_2S removal from biogas utilizing biofilm in light of how closely the calculation results matched the experimental data. The only model parameter that was changed to make the model results almost identical to the experimental data was the value of the maximum specific growth rate (μ_{max}) which has the greatest influence on the model results. The value of μ_{max} for the biochar bed was calculated as 0.0000650 s^{-1} and for the compost bed at 70 ppm and 35 ppm concentrations as 0.0000071 s^{-1} and 0.0000035 s^{-1}, respectively.

Conclusion

The primary objective of this study is to examine the removal of H_2S from biogas using readily available and natural substrates. According to the findings, at a height of 60 cm, H_2S concentration in biochar and compost beds decreased from 185 ppm to 11 ppm (removal efficiency: 94%) and from 70 ppm to 17 ppm (removal efficiency: 76%), respectively. The mathematical models that were created can quantify the H_2S elimination process, and the μ_{max} values in biochar and compost were calculated as 0.0000650 s^{-1} and 0.0000052 s^{-1}, respectively.

Acknowledgment

The authors would also like to thank UNESCO for providing some of the instruments used in this study under grant number No. 18-419 RG, funded by the World Academy of Sciences (TWAS).

Keywords: Biochar, Biofilter, Compost, Rate of maximum specific growth, Removal efficiency

نشریه ماشین‌های کشاورزی
https://jame.um.ac.ir

مقاله پژوهشی

جلد ۱۳، شماره ٤، زمستان ۱٤۰۲، ص ۵۳۳-۵۲۱

مطالعه تجربی و مدل‌سازی ریاضی حذف سولفید هیدروژن از بیوگاز با استفاده از بیوفیلتر

محسن زارعی[۱]، محمدرضا بیاتی[۲*]، محمدعلی ابراهیمی نیک[۲]، بیژن حجازی[۳]، عباس روحانی[٤]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۱۵
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۸

چکیده

بیوگاز خام علاوه بر متان به‌عنوان ترکیب اصلی دارای ترکیب آلاینده دیگری مثل سولفید هیدروژن (H_2S) می‌باشد. سولفید هیدروژن بسیار خورنده بوده و یکی از مشکلات عمده در استفاده از بیوگاز را ایجاد می‌کند و باعث خوردگی در موتورها و خطوط لوله می‌شود. در این تحقیق از بیوفیلتر بستر ثابت برای حذف سولفید هیدروژن از جریان بیوگاز استفاده شد. از دو بستر زغال‌زیستی حاصل از پیرولیز و کمپوست به‌عنوان بستر بیوفیلتر بهره گرفته شد. نتایج نشان داد که به‌ترتیب بازده حذف سولفید هیدروژن برای دو بستر زغال‌زیستی و کمپوست برابر با ۹۴ و ۷۶ درصد شد. به‌ترتیب در دو بستر زغال‌زیستی و کمپوست در ارتفاع ۶۰ سانتی‌متری غلظت سولفید هیدروژن از ۱۸۵ppm به ۱۱ppm و از ۷۰ppm به ۱۷ppm کاهش یافت. ضمن این‌که بیوفیلتر کارایی خوبی نسبت به افزایش ناگهانی غلظت سولفید هیدروژن در خوراک بیوگاز نشان داد. مدل‌سازی سینتیکی ساده حذف سولفید هیدروژن برای توصیف عملکرد بیوفیلتر ارائه شد. فرض‌های مدل‌سازی برای ساده‌سازی، شامل صرف‌نظر از تغییرات شعاعی غلظت و نیز استفاده از مدل سینتیکی مونود برای توصیف نرخ حذف سولفید هیدروژن می‌باشد. معادلات دیفرانسیلی معمولی برای شبیه‌سازی به کمک روش رانگه-کوتا حل شد. نتایج مقایسه مدل و داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که مدل پیشنهادی به‌خوبی عملکرد حذف سولفید هیدروژن را پیش‌بینی می‌کند (در تمام موارد R^2 بزرگتر از ۰/۹۰ بود). به کمک نتایج تجربی، مقادیر پارامتر سینتیکی حداکثر نرخ رشد ویژه (μ_{max}) در بستر زغال‌زیستی و کمپوست به‌ترتیب برابر s^{-1} ۵-۱۰× ۶/۵ و s^{-1} ۵-۱۰× ۰/۵۲ به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: بازده حذف، بیوفیلتر، حداکثر نرخ رشد ویژه، زغال زیستی، کمپوست

مقدمه

بیوگاز محصول فرآیند هضم بی‌هوازی مواد بیولوژیکی است که در آن مواد آلی مانند فضولات حیوانی، زباله‌های خانگی، بقایای گیاهی، لجن فاضلاب و مواد موجود در مراکز دفن زباله توسط باکتری‌های بی‌هوازی تجزیه می‌شوند (Amini & Reinhart, 2011). مراحل تجزیه توسط باکتری‌ها شامل هیدرولیز، اسیدزایی، استوژن‌زایی و تخمیر متان می‌شود (Sreekrishnan, Kohli, & Rana, 2004). بیوگاز خام عمدتاً از متان، دی‌اکسید کربن و مقدار کمی از ترکیبات باقی‌مانده مختلف مانند بخار آب، سولفید هیدروژن (H_2S)، آمونیاک، سیلوکسان‌ها و مرکاپتان‌ها تشکیل شده است (Poloncarzova, Vejrazka, Vesely, & Izak, 2011). ترکیبات بیوگاز تولیدی به‌طور معمول ۵۵٪ تا ۷۰٪ متان، ۳۰٪ تا ۴۵٪ دی‌اکسید کربن و صفر تا ۱/۵٪ H_2S می‌باشد. H_2S در بیوگاز از تجزیه پروتئین‌ها و ترکیبات گوگردی موجود در خوراک منشاء می‌گیرد (Syed, Soreanu, Falletta, & Béland, 2006). اگرچه غلظت H_2S در بیوگاز به مواد اولیه بستگی دارد، اما معمولاً بین ۰/۱-۲٪ متغیر است (Marzouk, Al-Marzouqi, Teramoto, Abdullatif, & Ismail, 2012). H_2S بسیار سمی، خورنده، بی‌رنگ و عامل بوی بد در بیوگاز است (Rattanapan, Boonsawang, &

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیزاسیون کشاورزی، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۲- استادیار، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۴- دانشیار، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
(*- نویسنده مسئول: Email: bayati@um.ac.ir)
https://doi.org/10.22067/jam.2023.80432.1142

(Kantachote, 2009). علاوه بر این، H_2S یکی از مشکلات عمده در استفاده از بیوگاز را ایجاد می‌کند زیرا در محدوده ۵۰ppm تا ۱۰۰۰۰ppm، می‌تواند باعث خوردگی در موتورها و خطوط لوله شود (Pipatmanomai, Kaewluan, & Vitidsant, 2009). استفاده نهایی از بیوگاز مشخص می‌کند که چه غلظتی از سولفیدهیدروژن قابل‌تحمل است. در جدول ۱، حد استاندارد سولفید هیدروژن برای مصارف مختلف ذکر شده است (Allegue & Hinge, 2014).

جدول ۱- حد قابل قبول سولفید هیدروژن در مصارف گوناگون

Table 1- H_2S acceptable limit for different utilization

تکنولوژی Technology	سلول‌های سوختی Fuel cells	توربین‌ها Turbines	موتور احتراق داخلی Internal combustion engine	اجاق آشپزخانه Kitchen stoves
حد قابل تحمل برای H_2S H_2S tolerannce	0-20	<10,000	<500*	<10

*با توجه به نوع موتور می‌تواند کمتر از ۵۰ هم باشد.

* Depending on the engine type, it can be <50.

چندین فرآیند فیزیکوشیمیایی برای حذف H_2S از جریان‌های گاز خروجی از زباله صنعتی به‌کار برده می‌شود که شامل فرآیندهای جذب سطحی با جامد (Boumnijel, Amor, Chekir, & Hajji, 2016)، شستشو با مایع (Lien, Lin, & Ting, 2014) و جذب مایع (Al Mamun & Torii, 2015) می‌باشد. دو نوع روش جذب مبتنی بر مایع وجود دارد. اولین مورد جذب آبی است که به آب زیادی نیاز دارد (Lien, Lin, & Ting, 2014)، نیاز به فشار بالا داشته و فقط برای نرخ پایین جریان گاز به‌طور موثر عمل می‌کند، ضمن این‌که انواع دیگر پسماندها را تولید می‌کند. روش دوم، جذب با استفاده از آب حاوی مواد شیمیایی است (Taheri, Mohebbi, Hashemipour, & Rashidi, 2016) که باعث تولید پسماند شیمیایی شده و همچنین نیاز به مواد شیمیایی پرهزینه دارد. درنتیجه، روش‌های جذب H_2S نیاز به جاذب با هزینه بالا، فشار بالا و مرحله احیا دارند و همچنین فقط برای سرعت پایین جریان گاز به‌طور موثر عمل می‌کنند (Namini, Heydarian, Bonakdarpour, & Farjah, 2008).

ازطرفی، بیوفیلتراسیون یک فرآیند جایگزین برای حذف H_2S از بیوگاز می‌باشد (Elias, Barona, Arreguy, Rios, Aranguiz, & Penas, 2002). بیوفیلتراسیون نیاز به سرمایه‌گذاری و هزینه‌های عملیاتی کم دارد، با افت فشار کمی عمل می‌کند و همچنین ضایعات بیشتری تولید نمی‌کند و به‌طور موثر برای حذف H_2S در غلظت کم با سرعت جریان بالا کارایی دارد. علی‌رغم برخی اشکالات بیوفیلتراسیون، مانند سرعت کم در تطبیق با شرایط مختلف و حساسیت به شرایط عملیاتی و آلودگی (Devinny, Deshusses, & Webster, 2017)، همچنان به‌عنوان یک روش مهم استفاده می‌شود.

بیوفیلتراسیون یک سیستم چند فازی است که در آن H_2S در یک لایه نازک بیوفیلم که در اطراف ذرات بستر ثابت ایجاد شده است، حل و جذب می‌شود و سپس توسط میکروارگانیسم‌های موجود در بیوفیلم تجزیه می‌شود (Devinny *et al.*, 2017). مواد پرکننده بستر در بیوفیلتر ممکن است طبیعی یا مصنوعی باشد ولی در هر حال باید الزاماتی مانند سطح تماس بالا، نفوذپذیری بالا و جذب بالا را برآورده کنند. کارهای تحقیقاتی قبلی از خاک، کمپوست، تراشه‌های چوب، برگ، پوست درخت، خاک اره، ماسه و باگاس به‌عنوان ذرات بستر استفاده کردند (Devinny *et al*, 2017). ذرات بستر باید دارای تخلخل بالا و همچنین ظرفیت نگهداری آب بالایی باشند. به‌علاوه، وجود و در دسترس بودن مواد مغذی برای رشد میکروارگانیسم‌ها در شرایط بستر نیز مهم است (Delhoménie & Heitz, 2005). ذرات بستر ارگانیک هم سطح مواد مغذی و هم ظرفیت نگهداری آب بالاتری نسبت به ذرات بستر غیر ارگانیک را دارند. بیشتر ذرات بستر در بیوفیلتر که معمولاً به‌کار می‌روند، پیت و کمپوست با عوامل حجیم‌کننده بی‌اثر مانند کربن فعال، تراشه‌ها یا دانه‌های چوب هستند (Fischer, 2010). کمپوست‌ها جمعیت میکروبی متراکم‌تر و متنوع‌تری داشته و همچنین ظرفیت نگهداری آب و حفظ مواد مغذی را امکان‌پذیر می‌کنند. با این حال، کمپوست‌ها تخلخل کمی دارند، بنابراین افت فشار در بیوفیلتر زیاد خواهد بود. همچنین خاک‌ها مستعد کانالیزه‌شدن جریان گاز و گرفتگی هستند (Namini *et al*, 2008). کربن فعال دارای خواص بهتری از نظر سطح تماس، همگنی و استحکام فیزیکی است، بنابراین عملکرد بهتری ارائه می‌دهد. در حالی‌که عیب آن در قیمت بالاتر نسبت به سایر منابع طبیعی است، زیرا کربن فعال در فرآیند تولید نیاز به پیرولیز دارد (Chung, Huang, & Tseng, 1996). داس و همکاران توانستند با استفاده از ترکیب زغال‌زیستی و کمپوست به‌ترتیب با نسبت حجمی ۲۵ درصد و ۷۵ درصد، به‌عنوان بستر بیوفیلتر، با زمان ماند بستر خالی[1] (EBRT) ۸۰ تا ۱۱۹، غلظت سولفید هیدروژن را در فاز گازی، ۷۰ تا ۹۹ درصد

1- Empty Bed Residence Time

کاهش دادند (Das *et al.*, 2019). با توجه به این‌که ایران یکی از منابع تولید انگور در دنیا می‌باشد و هر ساله حجم بالایی از شاخه‌ها و سر شاخه‌های آن هرس شده و به‌عنوان ضایعات تلف می‌شود، زغال‌زیستی[1] حاصل از چوب انگور هم به‌راحتی قابل دسترسی می‌باشد. زغال‌زیستی تحت فرایند پیرولیز و در دمای ۵۵۰ درجه تولید شد. ضمن این‌که کمپوست هم با توجه به این‌که سرشار از مواد مغذی برای میکروارگانیسم‌هاست یکی از منابع اصلی در تهیه بستر بیوفیلتر می‌باشد.

در یک تحقیق، مدل تک ذره همراه با مدل دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) برای شبیه‌سازی فرآیند انتقال جرم–تجزیه‌زیستی در بیوفیلتر برای حذف H_2S توسعه داده شد. تجزیه و تحلیل حساسیت اندازه ذرات و ضریب انتشار برای ارزیابی اثرات آن‌ها بر انتشار داخلی در مقیاس تک ذره انجام شد. نقش فاز مایع در مقیاس راکتور ارزیابی شد. سپس مدلی که با CFD توسعه‌یافته بود با نتایج شبیه‌سازی حاصل از داده‌های تجربی از نظر راندمان حذف در بارهای ورودی مختلف H_2S مقایسه شد که مورد تأیید قرار گرفت. با افزایش غلظت H_2S ورودی، کاهش تدریجی اثر انتشار داخلی مشاهده شد (Xie, Zhu, Ramirez, & Jiang, 2021). به‌علاوه صالحی و لستاری (Salehi & Lestari, 2021) مدلی را برای پیش‌بینی عملکرد یک بیوفیلتر برای سولفورزدایی، بدون نیاز به اطلاعات قبلی و جزئی‌تر در مورد سینتیک و مکانیسم تجزیه زیستی H_2S توسعه دادند. یک مدل شبکه عصبی مصنوعی تک لایه پنهان (ANN) با استفاده از الگوریتم یادگیری پس‌انتشار نزولی گرادیان (GDBP) همراه با نرخ یادگیری و ضریب حرکت، توسعه و اعتبارسنجی شد. ورودی‌های مدل ANN، نرخ جریان گاز، زمان ماند و موقعیت محوری در بستر بیوفیلتر بود. راندمان حذف H_2S خروجی مدل بود. نتایج مدل‌سازی نشان داد که تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی‌شده با ضریب تعیین (R^2=۰/۹۴) بالا وجود دارد (Salehi & Lestari, 2021).

در این تحقیق ابتدا در آزمایشگاه بیوفیلتر با دو بستر زغال‌زیستی و کمپوست با هدف حذف H_2S از جریان بیوگاز طراحی و ساخته شد. سپس فرآیند حذف با استفاده از مدل‌سازی سینتیکی، به‌صورت عددی نیز توصیف شد. در ادامه، پارامترهای سینتیکی مدل به کمک داده‌های آزمایشگاهی محاسبه گردید. دقت مدل‌ها با مقایسه نتایج محاسبه شده و داده‌های آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفت. درنتیجه مهم‌ترین نوآوری این تحقیق را می‌توان توصیف و مدل‌سازی ریاضی حذف سولفید هیدوژن با استفاده از بسترهای زغال زیستی و کمپوست دانست که منجر به تعیین ثابت سینتیکی آن‌ها شده است.

1- Biochar

مواد و روش‌ها

آزمایش تجربی با بیوفیلتر

در این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی یک بیوفیلتر برای حذف H_2S از جریان بیوگاز طراحی و ساخته شد (شکل ۱). از زغال‌زیستی و کمپوست به‌صورت جداگانه به‌عنوان ذرات بستر بیوفیلتر استفاده شد تا امکان مقایسه عملکرد آن‌ها وجود داشته باشد. زغال‌زیستی از سر شاخه‌های درخت انگور تحت فرآیند پیرولیز تولید شد. زغال‌زیستی خرد شده و در قطعات استوانه‌ای با قطر حدود ۵ میلی‌متر و طول ۱۰ میلی‌متر به‌عنوان بستر بیوفیلتر به‌کار برده شد. زغال‌زیستی به دلیل جذب و تخلخل بالا گزینه مناسبی برای بستر و مواد پرکننده بیوفیلتر می‌باشد. زغال‌زیستی طی فرآیند پیرولیز توسط امینی و همکاران تولید شد. بیشینه دمای پیرولیز در دستگاه ۴۵۰ درجه و به مدت دو ساعت و تحت فشار محیط تولید شده است (Amini, Ebrahimi-Nik, Abbaspour-Fard, & Rohani, 2021). علاوه‌بر زغال‌زیستی، از کمپوست هم به دلیل داشتن مواد مغذی برای میکروارگانیسم‌ها، به‌عنوان ذرات بستر استفاده شد. کمپوست گرانوله شده و به شکل ذرات استوانه‌ای با میانگین قطر و طول به‌ترتیب ۳ و ۷/۵ میلی‌متر بود. این بسترها درون یک استوانه به‌عنوان راکتور بیوفیلتر با قطر ۶ سانتی‌متر و ارتفاع ۶۰ سانتی‌متر قرار گرفتند. در ارتفاع‌های ۲۰ و ۴۰ سانتی‌متری این راکتور، سوراخی ایجاد شد تا در آن نقاط غلظت H_2S اندازه‌گیری شود. طبق دبی بیوگاز ورودی به بیوفیلتر، در این ارتفاعات، زمان‌های ماند ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ثانیه محقق می‌شد. مطابق شکل ۱، این سیستم شامل یک هاضم کود گاوی برای تولید بیوگاز که به‌صورت پیوسته تغذیه می‌شد و یک مخزن جمع‌آوری و نگهداری بیوگاز جهت تامین جریان پیوسته و اندازه‌گیری شده بیوگاز است. ابعاد هاضم شامل قطر ۴۶ و ارتفاع ۸۰ سانتی‌متر و حجم روزانه تولید بیوگاز در هاضم در زمان اوج بین ۶۰ تا ۸۰ لیتر بود. برای حفظ دمای هاضم در محدوده مزوفیلیک و استقلال آن از دمای محیط از چند المنت غوطه‌ور در روغن استفاده شد که در پیرامون هاضم قرار گرفتند. از یک همزن با دوره ۴۰ ثانیه در ۴۲۰ ثانیه برای همزدن دایجست استفاده شد (شکل ۱). یعنی ۴۲۰ ثانیه خاموش و ۴۰ ثانیه بهم می‌زد. این مقادیر، تجربی بوده و بر مبنای هاضم‌های با خوراک مشابه تعیین شدند. بیوفیلتر بعد از مخزن بیوگاز قرار می‌گرفته است. بیوگاز تصفیه‌نشده از پایین بیوفیلتر وارد شده و از بالا خارج می‌شود. دبی بیوگاز ورودی به بیوفیلتر ۷۲ لیتر بر ساعت بود. تمام آزمایش‌ها در شرایط دمای اتاق انجام گرفت. متغیرهای مستقل در این تحقیق، ارتفاع‌های مختلف بستر و غلظت ترکیبات بیوگاز ورودی به بیوفیلتر بود. برای اندازه‌گیری ترکیبات بیوگاز شامل متان، دی‌اکسید کربن و اکسیژن و همچنین غلظت H_2S از تحلیلگر پرتابل بیوگاز (Multitec 545- Sewerin) ساخت کشور آلمان استفاده شد. متغیر وابسته هم

در این تحقیق بازده حذف ترکیبات بیوگاز بود که به شکل حاصل تقسیم کاهش غلظت در اثر عبور از بیوفیلتر بر غلظت در بیوگاز ورودی بر حسب درصد تعریف شد.



شکل ۱- مجموعه هاضم تولید بیوگاز، مخزن ذخیره گاز و بیوفیلتر (۱- مخزن ذخیره بیوگاز، ۲- هاضم تولید بیوگاز و ۳- بیوفیلتر)

Fig.1 Digester, biogas storage, and biofilter (1- Biogas storage, 2- Digester, 3- Biofilter)

توسعه مدل

برای درک بهتر و تعمیم نتایج به‌دست‌آمده، مطالعات سینتیکی فرآیند با استفاده از مدل‌سازی ریاضی نیز انجام شد. مدل سینتیکی که در این تحقیق استفاده شد برگرفته از مدل لستاری و همکاران می‌باشد (Lestari, Sediawan, Syamsiah, & Teixeira, 2016). در این فرآیند، بیوفیلم روی سطح ذرات بستر بیوفیلتر قرار دارد و بیوگاز حاوی H_2S به ستون بیوفیلتر تغذیه می‌شود. H_2S موجود در گاز به‌وسیله باکتری‌های موجود در بیوفیلم به سولفور که ماده‌ای بی‌خطر است تبدیل شده و در سلول‌های باکتریایی ذخیره می‌شود. این مدل بر اساس فرضیات زیر بنا شده است:

۱- در یک ارتفاع مشخص از ستون بستر، در شعاع‌های مختلف جریان گاز ثابت و یکنواخت می‌باشد.

۲- غلظت H_2S در کل جریان گاز یکنواخت است.

۳- کل ستون دارای دمای یکسان می‌باشد.

دیاگرام انتقال جرم جزئی H_2S در اطراف بیوفیلم در شکل ۲ نشان داده شده است. همچنین پروفیل غلظت H_2S در اطراف بیوفیلم در شکل ۳ نمایش داده شده است. سایر فرضیات عبارتند از:

۱- غلظت H_2S در بیوفیلتر در یک ارتفاع مشخص (C_s)، یکسان فرض می‌شود. این ساده‌سازی بر این اساس می‌باشد که نفوذ به درون بیوفیلم نسبتا سریع انجام می‌شود، چون ضخامت بیوفیلم (δ) نسبتا کم است.

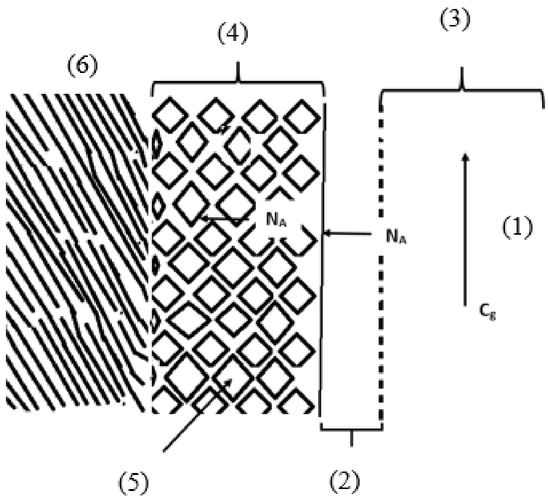
۲- در شعاع‌های مختلف در بستر، غلظت میکروارگانیسم‌ها در بیوفیلم در یک ارتفاع مشخص به‌صورت یکسان فرض می‌شود.

مراحل جذب و کاهش غلظت بدین شرح است؛ H_2S از قسمت توده گازی از طریق یک فیلم گازی به سطح بیوفیلم اطراف ذرات بستر منتقل می‌شود. سرعت انتقال جرم H_2S مشابه سرعت جذب می‌باشد. سرعت انتقال جرم از طریق فیلم گازی را می‌توان با رابطه (۱) تقریب زد (Bird, Stewart, & Lightfoot, 2007).

$$N_A = k_g(C_g - C_{gi}) \quad (۱)$$

که در این رابطه، N_A سرعت انتقال جرم ($g.cm^{-3}$)، K_g ثابت انتقال جرم، Cg غلظت H_2S در بیوگاز ($g.\ cm^{-3}$) و C_{gi} غلظت سولفید هیدروژن در سطح مشترک فیلم گازی با بیوفیلم ($g.\ cm^{-3}$) می‌باشد. در ادامه فرآیند، H_2S در قسمت داخلی بیوفیلم منتشر می‌شود. در حین انتشار از طریق بیوفیلم، بخشی از H_2S توسط باکتری‌های موجود در بیوفیلم تبدیل می‌شود. میزان مصرف گوگرد توسط باکتری‌ها با رابطه مونود تقریب می‌شود (Monod, 1949):

$$r_A = \frac{\mu_{max} C_S}{C_S + K_S} \quad (۲)$$



شکل ۲- انتقال جرم H_2S در اطراف بیوفیلم (۱- بیوگاز، ۲- فیلم گازی، ۳- گاز، ۴- بیوفیلم، ۵- میکروب‌ها و ۶- بستر)

Fig.2. Hydrogen sulfide mass transfer around biofilm (1- Biogas, 2- Gasfilm, 3- Gas, 4- Biofilm, 5- Microbes, 6-Bed) (Lestari *et al*, 2016)

که در این رابطه r_A نرخ رشد باکتری (s^{-1})، Cs غلظت سولفیدهیدروژن در بیوفیلم ($g.cm^{-3}$)، K_s ثابت مونود و μ_{max} حداکثر نرخ رشد ویژه (s^{-1}) می‌باشد.

مرحله بعدی تبدیل H_2S به ترکیبات بی‌خطر سولفید و ذخیره آن در سلول‌های باکتریایی می‌باشد. باکتری‌ها با مصرف ترکیبات H_2S رشد می‌کنند. به‌طوری‌که نرخ رشد باکتری‌ها متناسب با نرخ مصرف ترکیبات H_2S در نظر گرفته می‌شود. در نتیجه، به‌مرور ضخامت بیوفیلم افزایش می‌یابد. جزئیات بیشتر از مدل‌های ریاضی حذف H_2S از بیوگاز با استفاده از بیوفیلم روی بستر بیوفیلتر در تحقیق لستاری و همکاران (Lestari *et al*, 2016) ارائه شده است.

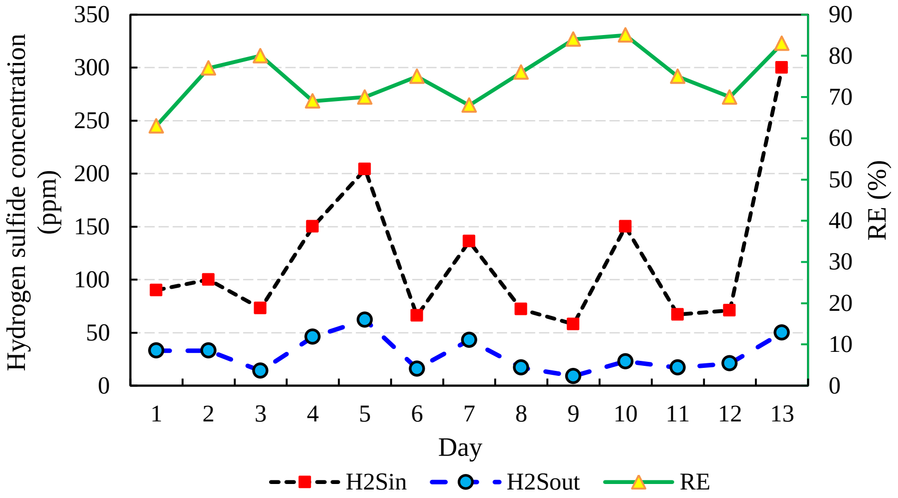
در این تحقیق نیز با اعمال شرایط و پارامترهای مخصوص این مطالعه، دقت مدل‌ها به‌طور کامل‌تر با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفتند و ثوابت سینتیکی ویژه این تحقیق، به‌دست آمدند.

نتایج و بحث

حذف H_2S در بیوفیلتر

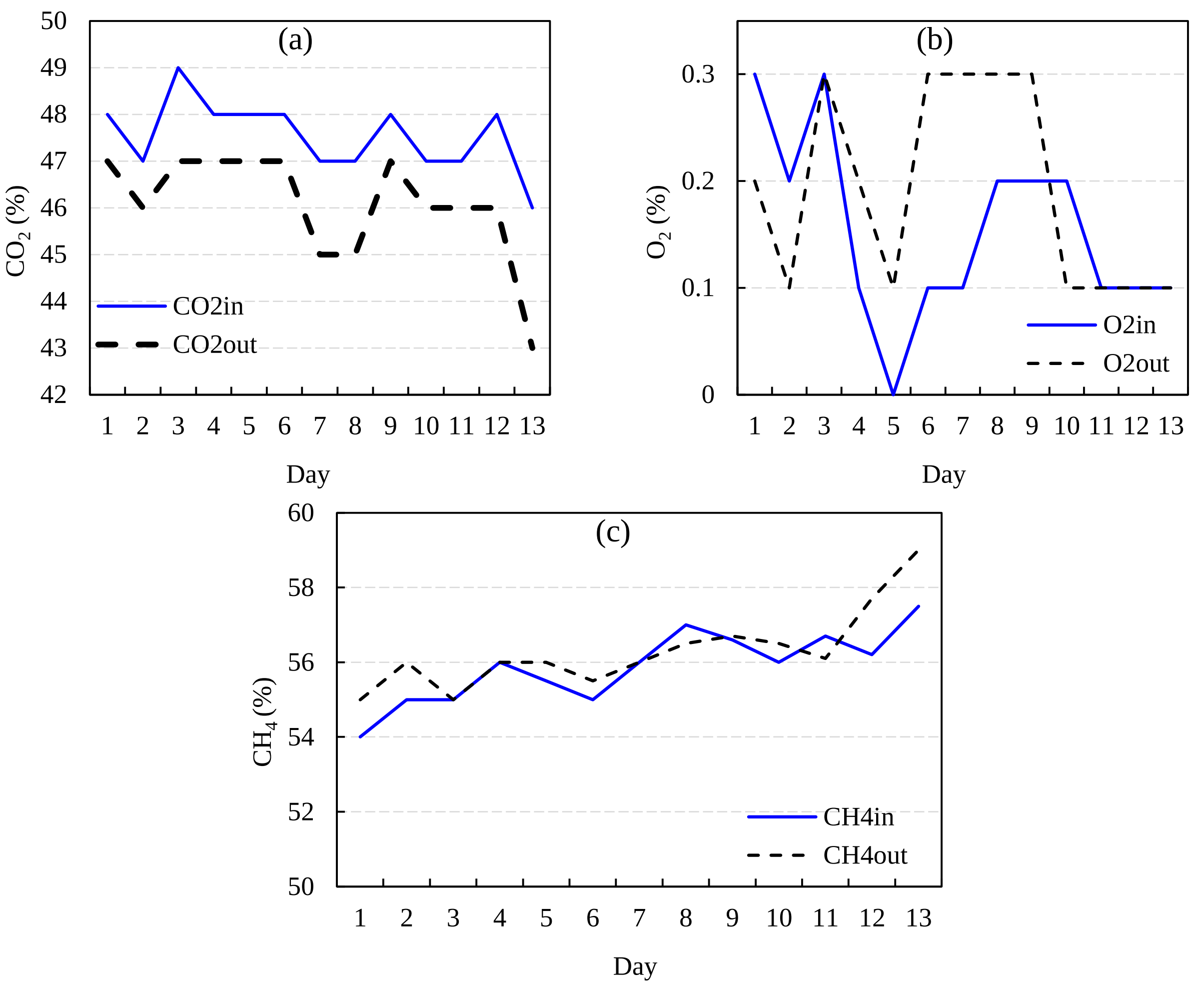
در این تحقیق، ابتدا در مرحله آزمایشگاهی بیوفیلتر طراحی و ساخته شد و با اتصال به مخزن بیوگاز تأثیر بیوفیلتر بر حذف H_2S از بیوگاز مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا برای آزمایش کارایی بیوفیلتر، از زغال‌زیستی به‌عنوان ذرات بستر استفاده شد که منجر به نتایج خوبی در حذف H_2S از جریان بیوگاز شد. در شکل ۳ تأثیر بیوفیلتر با بستر زغال‌زیستی بر تغییر غلظت یا درصد ترکیبات بیوگاز نشان داده شده است. مطابق شکل ۳، بستر زغال‌زیستی توانسته است به میزان زیادی غلظت H_2S را در بیوگاز کاهش دهد. در بیشترین حالت کاهش غلظت H_2S، از ۳۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm به ۵۰ ppm تنزل داشته است. همان‌طور که در شکل ۳ نمایش داده شده عموما بازده حذف H_2S بیشتر از ۶۳٪ بوده و در چند مورد بالاتر از ۸۰٪ است که نشان‌دهنده موفقیت بیوفیلتر با بستر زغال‌زیستی در حذف H_2S می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود در غالب موارد غلظت به زیر ۵۰ppm رسیده که طبق جدول ۱، بیوگاز خروجی از بیوفیلتر برای بعضی موتورهای احتراق داخلی مناسب می‌باشد. ضمن آن‌که طبق نمودار شکل ۳، می‌توان نتیجه گرفت که بیوفیلتر عکس‌العمل بسیار خوبی نسبت به تغییر غلظت ناگهانی H_2S در خوراک ورودی داشته است و توانسته خود را با تغییر شرایط ناگهانی سازگار کند.

در ادامه، تأثیر بیوفیلتر بر غلظت سایر ترکیبات اصلی موجود در بیوگاز شامل O_2، CO_2، CH_4 بررسی شد (شکل ۴). مطابق شکل ۴ (a)، می‌توان بیان کرد که بیوفیلتر طراحی‌شده تنها باعث کاهش حدود ۲ تا ۶/۵۰ درصد در مقدار دی‌اکسید کربن شده است. همچنین مطابق نتیجه شکل ۴ (b) کاملا واضح است که بیوفیلتر طراحی‌شده تأثیر کمی بر کاهش غلظت اکسیژن موجود در بیوگاز داشته است به‌طوری‌که حداکثر مقدار کاهش آن برابر با ۰/۲ درصد بوده است. مهم‌تر آن‌که مطابق نتیجه شکل ۴ (c)، می‌توان گفت که بیوفیلتر طراحی‌شده تأثیر چندانی بر میزان متان موجود در بیوگاز تولیدشده نداشته است.



شکل ۳- کاهش غلظت H_2S و بازده حذف (RE) در روزهای مختلف

Fig.3. Decrease in H_2S concentration and removal efficiency in various days



شکل ٤- تغییر غلظت‌های دی‌اکسید کربن (a)، اکسیژن (b) و متان (c) در بیوفیلتر طراحی‌شده

Fig.4. Concentration changes of the CO_2 (a), O_2 (b), and CH_4 (c) in the biofilter

از آن‌جاکه یکی از اهداف تولید بیوگاز، تولید متان با غلظت بالا و بدون آلودگی می‌باشد، بر اساس این نتایج، می‌توان بیان کرد که بیوفیلتر طراحی‌شده علاوه بر کاهش قابل‌توجهی در غلظت H_2S موجود در بیوگاز، ولی تاثیر کاهشی چندانی بر مقدار متان تولید شده نداشته است، لذا نتیجه‌ای مطلوبی حاصل شده است.

تأثیر متغیرهای مختلف در بازده حذف H_2S

به‌منظور بررسی روند حذف H_2S در بستر بیوفیلتر، داده‌های تجربی مرتبط با غلظت H_2S در موقعیت‌های محوری مختلف بیوفیلتر در ستون‌های پر شده از ذرات زغال‌زیستی و کمپوست در جدول ۲ آورده شده است. از آن‌جایی که غلظت H_2S در بیوگاز ورودی در هر آزمایش ثابت نبود، برای تسهیل مقایسه، بازده حذف H_2S در موقعیت‌های مختلف در هر بستر نیز گزارش شده است.

جدول ۲- غلظت H_2S در ارتفاع‌های مختلف در بستر زغال زیستی و کمپوست

Table 2- H_2S concentration in biogas at various bed heights in biochar and compost

نوع بستر Bed type	ارتفاع بستر Bed height (cm)	غلظت H_2S H_2S concentration (ppm)	بازده حذف Removal efficiency (٪)
زغال زیستی Biochar	0	185	0
	20	66	64
	40	21	89
	60	11	94
	0	105	0
	20	27	74
	40	11	90
	60	9	91
کمپوست Compost	0	70	0
	20	21	70
	40	19	73
	60	17	76
	0	35	0
	20	20	42
	40	18	49
	60	16	54

مطابق جدول ۲، برای دو نوع بستر زغال‌زیستی و کمپوست در بیوفیلتر طراحی‌شده، مشاهده می‌شود که راندمان حذف H_2S با افزایش فاصله از پایین ستون بیوفیلتر افزایش می‌یابد. این به‌واسطه فاصله بیشتر از پایین ستون است که منجر به افزایش زمان تماس بین بیوگاز و بیوفیلم می‌شود و در نتیجه بازدهی حذف H_2S افزایش می‌یابد. راندمان حذف H_2S برابر با ۹۴ درصد زمانی حاصل شد که بیوفیلتر با بستر زغال‌زیستی و ارتفاع ۶۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۶ سانتی‌متر تهیه شد. البته لازم به ذکر است که با توجه به نتایج جدول ۲، تغییر ارتفاع در بستر زغال‌زیستی تأثیر بیشتری نسبت به بستر کمپوست بر کاهش غلظت H_2S داشته است که این موضوع در شکل ۵ هم قابل‌تشخیص می‌باشد. بررسی همبستگی بین متغیرها نشان می‌دهد که بین بازده حذف و دو متغیر دیگر شامل غلظت H_2S و ارتفاع بستر همبستگی معنی‌داری در سطح یک درصد وجود دارد. به‌ترتیب همبستگی بین بازده حذف و ارتفاع بستر برای دو نوع بستر زغال‌زیستی و کمپوست برابر با ۰/۸۹ و ۰/۷۸ است. به همین ترتیب همبستگی بین بازده حذف و غلظت H_2S برای دو نوع بستر زغال‌زیستی و کمپوست برابر با ۰/۹۳- و ۰/۷۹- شد. بنابراین به‌ترتیب رابطه بین بازده حذف و ارتفاع بستر و غلظت H_2S مستقیم و معکوس می‌باشد.

مواد بستر بیوفیلتر

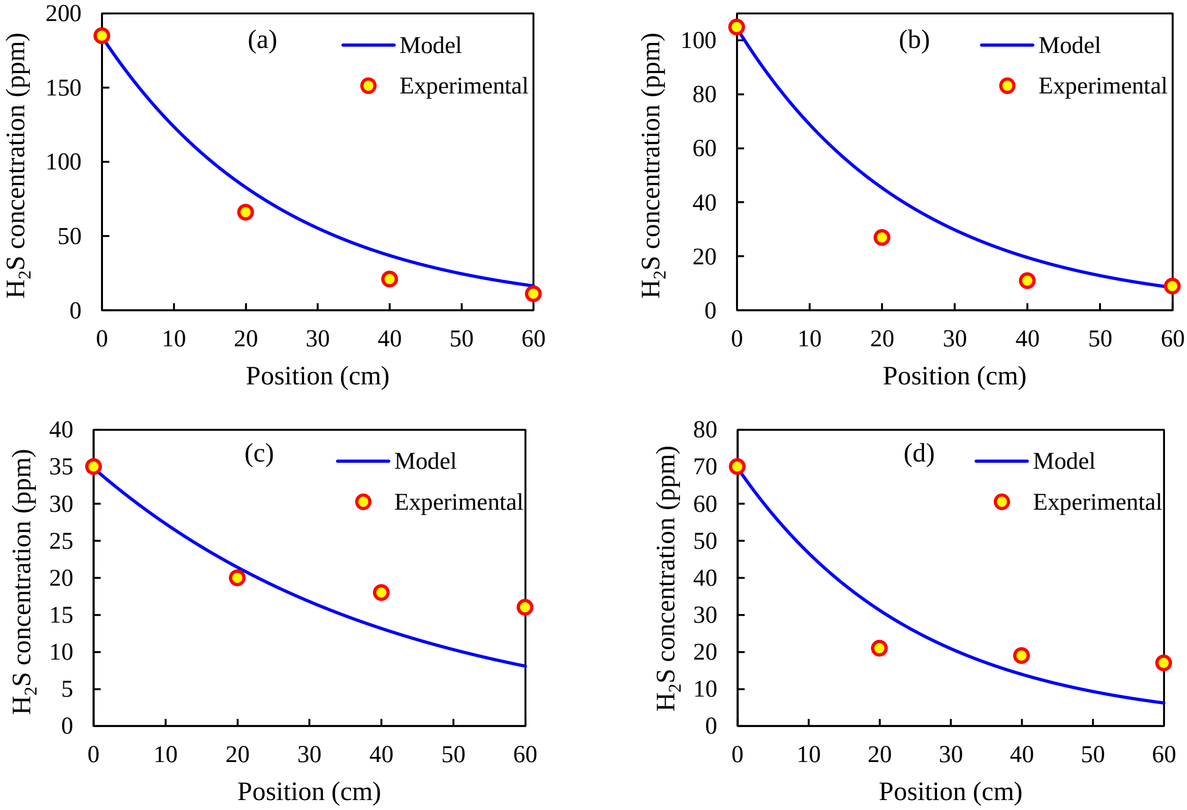
در این تحقیق از کمپوست و زغال‌زیستی به‌عنوان ماده پرکننده یا بستر بیوفیلتر استفاده شد. نتایج نشان داد که، در غلظت H_2S ورودی ۱۸۵ ppm در بستر زغال‌زیستی بازده حذف بیوفیلتر به ۹۴ درصد رسید. همچنین در بیوفیلتر با بستر کمپوست و غلظت ورودی ۷۰ ppm، بازده حذف به ۷۶ درصد رسید. مطابق نتایج مدل‌سازی و آزمایشگاهی حاصل‌شده، قطعا بازده حذف H_2S برای ارتفاع بیشتر ستون بیوفیلتر حاصل خواهد شد. رنه و همکاران (Rene, López, Kim, & Park, 2013)، طی تحقیقی در مقیاس آزمایشگاهی، عملکرد بیوفیلتر سلولی ساکن با بستر مواد زیستی برای از بین بردن H_2S از گاز تولیدشده را ارزیابی کردند؛ نتایج آن‌ها نشان داد که H_2S در نرخ متغیر بارگذاری تا ۱۳g H_2S $m^{-3}h^{-1}$ دارای راندمان حذف ۵۰

تا ۱۰۰ درصد بود. همچنین داس و همکاران (Das *et al*, 2019) با استفاده از بستر ترکیبی کمپوست و زغال‌زیستی به‌ترتیب با نسبت حجمی ۷۵ و ۲۵ درصد توانستند غلظت H_2S را به میزان ۳۳ $gm^{-3}\ h^{-1}$ کاهش داده و به بازده ۹۹ درصد برسند. بنابراین نتایج این تحقیق با سایر تحقیقاتی که از بسترهای مشابه برای حذف سولفید هیدروژن استفاده کرده‌اند، قابل مقایسه می‌باشد.

مدل‌سازی

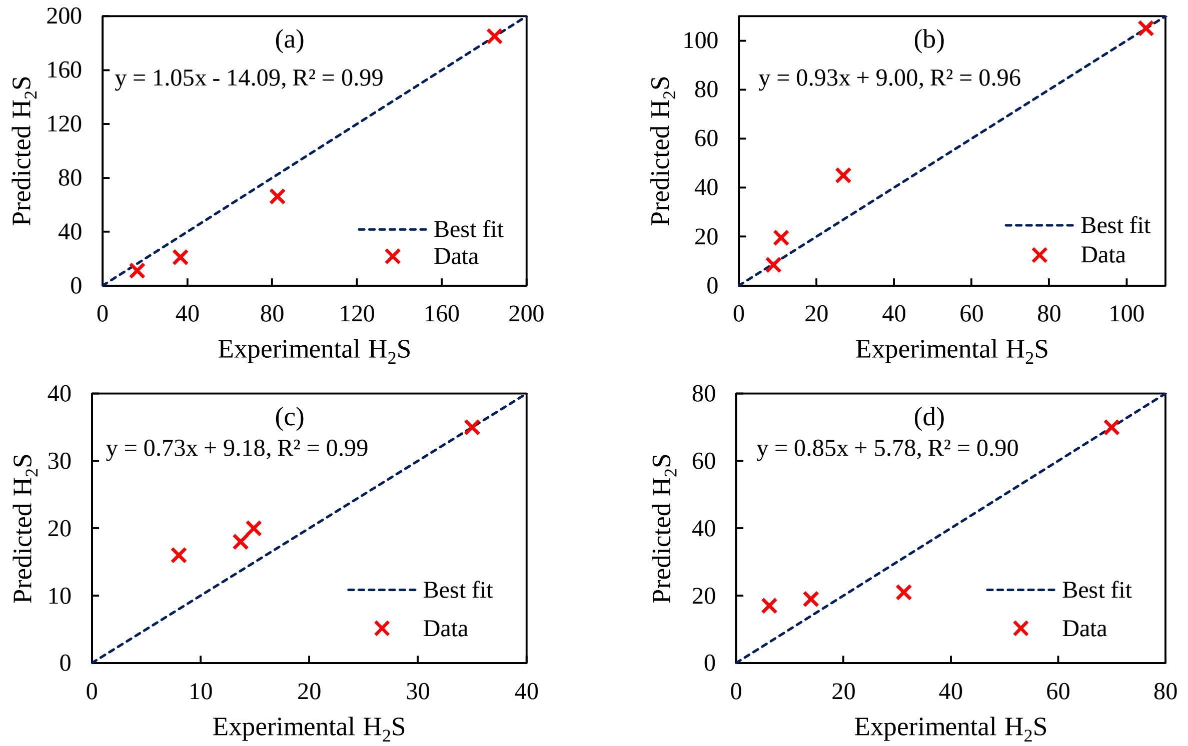
بر اساس روش مدل‌سازی شرح داده شده در بخش مواد و روش‌ها، سعی شد به کمک نرم‌افزار متلب برنامه‌ای تهیه شود تا به کمک آن و بر اساس نتایج عددی آزمایشگاهی، مدل‌ها کالیبره شوند. مقایسه بین نتایج مدل طراحی شده و داده‌های تجربی در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده است. مطابق نتایج نشان داده شده در شکل ۶ می‌توان بیان کرد که توافق بسیار خوبی بین نتایج محاسبات مدل‌ها و داده‌های تجربی وجود دارد. زیرا مقدار R^2 بین دو مجموعه داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی‌شده توسط مدل از H_2S برای همه موارد بیشتر از ۰/۹ شده است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که مدل ریاضی پیشنهادی برای توصیف کمی حذف H_2S از بیوگاز با استفاده از بیوفیلم معتبر می‌باشد.

این مدل‌سازی‌ها با استفاده از تنظیم پارامترهای مدل کالیبره شدند. بیشتر مقادیر پارامترهای مدل بر اساس نتایج لستاری و همکاران (Lestari *et al*, 2016) تنظیم شد. بر این اساس پارامترهای مدل شرح داده‌شده در بخش مواد و روش‌ها شامل K_s =۰/۰۰۰۰۰۳۹$g.cm^{-3}$، K_g =۰/۰۰۸۶$cm.s^{-1}$، H_s = ۰/۹ و $Y_{x/s}$ = ۱۰ در نظر گرفته شد. مدل پیش‌بینی‌کننده مقدار حذف H_2S را بر حسب ارتفاع ستون بیوفیلتر تنها بر حسب پارامتر μ_{max} با هدف انطباق داده‌های پیش‌بینی‌شده و داده‌های تجربی به روش سعی و خطا کالیبره شد. لازم به ذکر است که μ_{max} بیشترین تأثیر را بر نتایج مدل‌سازی دارد. مقدار μ_{max} برای بستر زغال‌زیستی برابر s^{-1} ۶/۵ ×۱۰$^{-۵}$ محاسبه شد. همچنین مقدار μ_{max} برای بستر کمپوست در غلظت ۷۰ ppm و ۳۵ ppm به‌ترتیب برابر ۰/۷۱ ×۱۰$^{-۵}$ s^{-1} و ۰/۳۴ ×۱۰$^{-۵}$ s^{-1} محاسبه شد. به‌علاوه می‌توان از میانگین μ_{max} برابر با ۰/۵۲ ×۱۰$^{-۵}$ s^{-1} برای بستر کمپوست استفاده کرد. مدل‌سازی سینتیکی در این مطالعه بر اساس دو فرض اصلی فرموله شد که آن‌ها عبارت بودند از شبه‌پایا بودن فرآیند در گاز و یکنواخت بودن غلظت H_2S در بیوفیلتر برای یک ارتفاع معین.



شکل ۵– غلظت H_2S در موقعیت‌های مختلف بستر زغال‌زیستی با غلظت‌های ورودی ۱۰۵ ppm (a) و ۱۸۵ ppm (b) و کمپوست با غلظت‌های ورودی ۳۵ ppm (c) و ۷۰ ppm (d)

Fig.5. H_2S concentration in different positions of biochar bed with input concentrations of (a) 105 ppm and (b) 185 ppm and compost with input concentrations of (c) 35 ppm and (d) 70 ppm



شکل ٦– نتایج ارزیابی توافق بین مقادیر غلظت H_2S اندازه‌گیری‌شده و پیش‌بینی‌شده توسط مدل در موقعیت‌های مختلف بستر زغال‌زیستی با غلظت‌های ورودی ۱۰۵ ppm (a) و ۱۸۵ ppm (b) و کمپوست با غلظت‌های ورودی ۳۵ ppm (c) و ۷۰ ppm (d)

Fig.6. The results of evaluating the agreement between the experimental and predicted H_2S concentration in different positions of the biochar bed with input concentrations of (a) 105 ppm and (b) 185 ppm and compost bed with input concentrations of (c) 35 ppm and (d) 70 ppm

همان‌طور که بیان شد مقدار μ_{max} در مدل بیوفیلتر با بستر زغال زیستی برابر $۶/۵\times۱۰^{-۵}\ s^{-1}$ شد که معادل با ۵/۶day^{-1} می‌شود. این نتیجه مطابق با نتیجه تحقیق هیجان و کلربزم (Heijnen & Kleerebezem, 1999) که مقدار ۵/۲۸day^{-1} را برای μ_{max} گزارش کردند، بود زیرا شرایط آزمایشگاهی آن‌ها نزدیک به این تحقیق بود و آن‌ها با سوزاندن بیومس تحت شرایط دمایی ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه، از زغال‌زیستی آن به‌عنوان منبع کربن برای بستر استفاده کردند. همچنین جیانگ و تای (Jiang & Tay, 2011) با بستر مواد طبیعی، غلظت ورودی ۳۵ ppm و زمان ماند ۱۰ ثانیه، نزدیک به شرایط این آزمایش، مقدار ۳/۶۱day^{-1} را برای μ_{max} بدست آوردند. به‌علاوه در این تحقیق، مقدار حداکثر نرخ رشد ویژه در بستر کمپوست برابر با $۰/۷۱\times۱۰^{-۵}\ s^{-1}$ بدست آمد که برابر ۰/۶day^{-1} می‌شود. در این مورد هم دیگر محققان با شرایط مشابه به نتایج مشابهی رسیده‌اند. ژو و همکاران (Xu *et al*, 2013) و نیل و گیکنوکس (Neill & Gignoux, 2006) در شرایط آزمایشگاهی مشابه از قبیل استفاده از خاک و بیومس و pH محدوده ۷ تا ۸، به‌ترتیب به مقادیر ۰/۶۷day^{-1} و ۰/۹۶day^{-1} برای μ_{max} رسیدند. ضمن این‌که، در این تحقیق علاوه‌بر آن‌که مقادیر μ_{max} در محدوده تحقیقات مشابه می‌باشد، بازده حذف H_2S هم دارای مقادیر بالایی است که از این نظر هم قابل مقایسه می‌باشد.

نتیجه‌گیری

هدف اصلی از این تحقیق، مدل‌سازی ریاضی حذف سولفید هیدروژن از جریان بیوگاز با استفاده از بیوفیلتر و تعیین ثوابت سینتیکی برای زغال‌زیستی و کمپوست به‌عنوان بسترهای متداول در بیوفیلتر می‌باشد. در آزمایشگاه، ابتدا در بستر زغال‌زیستی، غلظت H_2S در بیشترین میزان حذف از ۳۰۰ppm به ۵۰ppm کاهش یافت. بیوفیلتر تأثیر ناچیزی بر کاهش غلظت متان به‌عنوان ترکیب اصلی بیوگاز داشت. همچنین برای اندازه‌گیری تغییرات H_2S در ارتفاع‌های مختلف، بیوفیلتر با دو بستر زغال‌زیستی و کمپوست و با غلظت‌های متفاوت ورودی H_2S راه‌اندازی شد. نتایج نشان داد که در ارتفاع ۶۰ سانتی‌متر در بسترهای زغال‌زیستی و کمپوست غلظت H_2S به‌ترتیب از ۱۸۵ppm به ۱۱ppm (بازده حذف ۹۴٪) و از ۷۰ppm به ۱۷ppm

(بازده حذف ۷۶٪) کاهش داشت. مدل‌های ریاضی توسعه‌یافته به‌خوبی توانستند به‌صورت عددی فرآیند حذف H_2S را توصیف کنند که مقادیر μ_{max} در زغال‌زیستی و کمپوست به‌ترتیب برابر با $۶/۵ \times ۱۰^{-۵}\ s^{-1}$ و $۰/۵۲ \times ۱۰^{-۵}\ s^{-1}$ محاسبه شد. با توجه به پرهزینه و زمان‌بر بودن آزمایشات تجربی، مدل‌های به‌دست‌آمده می‌توانند برای پیش‌بینی حذف سولفید هیدروژن و مقدمه‌سازی توسعه مقیاس بیوفیلتر به ابعاد صنعتی کمک کنند.

سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از رساله دکتری با شماره ثبت ۴۹۵۴۲ در تاریخ ۱۳۹۷/۱۲/۱۴ می‌باشد و گروه نویسندگان، کمال تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه فردوسی مشهد بابت حمایت‌های مالی و امکاناتی انجام شده، اعلام می‌دارد. همچنین از سازمان جهانی یونسکو که به‌وسیله آکادمی جهانی علوم، تحت شماره پژوهانه RG ۱۸-۴۱۹ بعضی از تجهیزات اندازه‌گیری در این تحقیق را تأمین کردند، سپاسگزاری می‌شود.

References

1. Allegue, L. B., & Hinge, J. (2014). Biogas upgrading Evaluation of methods for H_2S removal. Danish Technological Institute, 31(December), pp.1-31.
2. Al Mamun, M. R., & Torii, S. (2015). Removal of hydrogen sulfide (H_2S) from biogas using zero-valent iron. *Journal of Clean Energy Technologies*, *3*(6), 428-432. https://doi.org/10.7763/jocet.2015.v3.236
3. Amini, A., Ebrahimi-Nik, M. A., Abbaspour-Fard, M. H., & Rohani, A. (2021). Preparation of charcoal pellets from grape pruning wastes and study of some of its characteristics. Faculty of Agriculture. Ferdowsi University of Mashhad. (in Persian with English abstract)
4. Amini, H. R., & Reinhart, D. R. (2011). Regional prediction of long-term landfill gas to energy potential. *Waste Management*, *31*(9-10), 2020-2026. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.010
5. Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2007). Other mechanisms for mass transport. *Transport Phenomena*, *John Wiley & Sons*, *Inc*.
6. Boumnijel, I., Amor, H. B., Chekir, H., & Hajji, N. (2016). Hydrogen sulphide removal from the effluents of a phosphoric acid production unit by absorption into chlorinated seawater under alkaline conditions. *Comptes Rendus Chimie*, *19*(4), 517-524. https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.10.010
7. Chung, Y. C., Huang, C., & Tseng, C. P. (1996). Microbial oxidation of hydrogen sulfide with biofilter. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, *31*(6), 1263-1278. https://doi.org/10.1080/10934529609376423
8. Das, J., Rene, E. R., Dupont, C., Dufourny, A., Blin, J., & van Hullebusch, E. D. (2019). Performance of a compost and biochar packed biofilter for gas-phase hydrogen sulfide removal. *Bioresource Technology*, *273*, 581-591. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.052
9. Delhoménie, M. C., & Heitz, M. (2005). Biofiltration of air: a review. *Critical reviews in biotechnology*, *25*(1-2), 53-72. https://doi.org/10.1080/07388550590935814
10. Devinny, J. S., Deshusses, M. A., & Webster, T. S. (2017). *Biofiltration for air pollution control*. CRC press.
11. Elias, A., Barona, A., Arreguy, A., Rios, J., Aranguiz, I., & Penas, J. (2002). Evaluation of a packing material for the biodegradation of H_2S and product analysis. *Process Biochemistry*, *37*(8), 813-820. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00287-4
12. Fischer, M. E. (2010). *Biogas purification: H_2S removal using biofiltration* (Master's thesis, University of Waterloo). http://hdl.handle.net/10012/5458
13. Heijnen, J. J., & Kleerebezem, R. (1999). Bioenergetics of microbial growth. *Encyclopedia of bioprocess technology: Fermentation, Biocatalysis, and Bioseparation*, *1*, 267-291.
14. Jiang, X., & Tay, J. H. (2011). Removal mechanisms of H2S using exhausted carbon in biofiltration. *Journal of Hazardous Materials*, *185*(2-3), 1543-1549. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.085
15. Lestari, R. A., Sediawan, W. B., Syamsiah, S., & Teixeira, J. A. (2016). Hydrogen sulfide removal from biogas using a salak fruit seeds packed bed reactor with sulfur oxidizing bacteria as biofilm. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(2), 2370-2377. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.014
16. Lien, C. C., Lin, J. L., & Ting, C. H. (2014). Water scrubbing for removal of hydrogen sulfide (H2S) inbiogas from hog farms. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, *3*(02), 1-6. http://dx.doi.org/10.4236/jacen.2014.32B001
17. Marzouk, S. A., Al-Marzouqi, M. H., Teramoto, M., Abdullatif, N., & Ismail, Z. M. (2012). Simultaneous removal of CO_2 and H_2S from pressurized CO_2–H_2S–CH_4 gas mixture using hollow fiber membrane contactors. *Separation and Purification Technology*, *86*, 88-97. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.024
18. Monod, J. (1949). The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology*, *3*(1), 371-394. https://doi.org/10.1146/annurev.mi.03.100149.002103

19. Namini, M. T., Heydarian, S. M., Bonakdarpour, B., & Farjah, A. (2008). Removal of H_2S from synthetic waste gas streams using a biotrickling filter. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, *5*(3), 40-51.
20. Neill, C., & Gignoux, J. (2006). Soil organic matter decomposition driven by microbial growth: a simple model for a complex network of interactions. *Soil Biology and Biochemistry*, *38*(4), 803-811. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.07.007
21. Pipatmanomai, S., Kaewluan, S., & Vitidsant, T. (2009). Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H2S removal by activated carbon in small pig farm. *Applied Energy*, *86*(5), 669-674. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.07.007
22. Poloncarzova, M., Vejrazka, J., Vesely, V., & Izak, P. (2011). Effective Purification of Biogas by a Condensing-Liquid Membrane. *Angewandte Chemie International Edition*, *50*(3), 669 671. https://doi.org/10.1002/anie.201004821
23. Rattanapan, C., Boonsawang, P., & Kantachote, D. (2009). Removal of H_2S in down-flow GAC biofiltration using sulfide oxidizing bacteria from concentrated latex wastewater. *Bioresource Technology*, *100*(1), 125-130. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.049
24. Rene, E. R., López, M. E., Kim, J. H., & Park, H. S. (2013). Back propagation neural network model for predicting the performance of immobilized cell biofilters handling gas-phase hydrogen sulphide and ammonia. *BioMed Research International*, *2013*. https://doi.org/10.1155/2013/463401
25. Salehi, R., & Lestari, R. A. S. (2021). Predicting the performance of a desulfurizing bio-filter using an artificial neural network (ANN) model. *Environmental Engineering Research, 26*(6). https://doi.org/10.4491/eer.2020.462
26. Sreekrishnan, T. R., Kohli, S., & Rana, V. (2004). Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review. *Bioresource Technology*, *95*(1), 1-10. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.010
27. Syed, M., Soreanu, G., Falletta, P., & Béland, M. (2006). Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes a review. *Canadian Biosystems Engineering*, *48*, 2.
28. Taheri, M., Mohebbi, A., Hashemipour, H., & Rashidi, A. M. (2016). Simultaneous absorption of carbon dioxide (CO_2) and hydrogen sulfide (H_2S) from CO_2–H_2S–CH_4 gas mixture using amine-based nanofluids in a wetted wall column. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, *28*, 410-417. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.12.014
29. Xie, L., Zhu, J., Ramirez, M., & Jiang, C. (2021). CFD-single particle modeling and simulation of the removal of H_2S in a packed-bed bioreactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(4), 105692. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105692
30. Xu, X., Chen, C., Lee, D. J., Wang, A., Guo, W., Zhou, X., ... & Chang, J. S. (2013). Sulfate-reduction, sulfide-oxidation and elemental sulfur bioreduction process: modeling and experimental validation. *Bioresource Technology*, *147*, 202-211. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.113